

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/083757 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08G 18/08, C08L 75/04, C08J 5/14,
C09K 3/14, B24B 37/00, H01L 21/304

2 番 8 号 Osaka (JP). 東洋ゴム工業株式会社 (TOYO
TIRE & RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪
府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03369

(22) 国際出願日: 2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-110266 2001 年 4 月 9 日 (09.04.2001) JP
特願2001-208236 2001 年 7 月 9 日 (09.07.2001) JP
特願2001-208261 2001 年 7 月 9 日 (09.07.2001) JP
特願2001-320861 2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増井 敬志 (MA-
SUI, Takashi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田
2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内
Shiga (JP). 中森 雅彦 (NAKAMORI, Masahiko) [JP/JP];
〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田 2 丁目 1 番 1 号 東
洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 山田 孝敏
(YAMADA, Takatoshi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大
津市 堅田 2 丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合
研究所内 Shiga (JP). 小野 浩一 (ONO, Koichi) [JP/JP];
〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田 2 丁目 1 番 1 号 東
洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 小川 一幸
(OGAWA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大阪
市 西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式
会社内 Osaka (JP). 数野 淳 (KAZUNO, Atsushi) [JP/JP];
〒550-8661 大阪府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 1 7 番
1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 瀬柳 博
(SEYANAGI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大阪

/続葉有/

(54) Title: POLYURETHANE COMPOSITION AND POLISHING PAD.

(54) 発明の名称: ポリウレタン組成物および研磨パッド

(57) Abstract: A polyurethane composition containing solid beads dispersed therein, characterized in that the polyurethane is a microcellular polyurethane foam and the composition has a storage modulus at 40 ° C of 270 MPa or more as measured by means of a dynamic elasticity measuring device; and a polyurethane composition containing solid beads dispersed therein, characterized in that the solid beads are capable of swelling with or being soluble in an aqueous medium. The former composition has excellent flattening capability, and the latter composition can provide a polished surface which combines good flatness and good uniformity and can also reduce scratches on the surface.

(57) 要約:

ポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であって、当該ポリウレタンが微細気泡を有するポリウレタン微発泡体であり、かつ動的粘弾性測定装置で測定した 40 °C での貯蔵弾性率が 270 MPa 以上のポリウレタン組成物を用いた研磨パッドは平坦性に優れている。またポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であって、前記中実ビーズが、水性媒体に対して膨湿または溶解する中実ビーズであるポリウレタン組成物を用いた研磨パッドは、平坦性と均一性を両立でき、かつスクラッチを低減可能である。



WO 02/083757 A1



市 西区江戸堀 1 丁目 1 7 番 1 8 号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 鈴木 崇生, 外(SUZUKI, Takao et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 7 丁目 1 番 2 0 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリウレタン組成物および研磨パッド

技術分野

本発明は、ポリウレタン組成物およびその製造方法に関する。本発明のポリウレタン組成物は研磨パッド等の各種用途に利用される。研磨パッドは、たとえば、レンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板や一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工に利用できる。特に本発明の研磨パッドは、シリコンウエハーやその上に酸化物層、金属層等が積層・形成されたデバイスの平坦化工程、さらにはこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前の平坦化工程において有用である。

技術背景

高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路（ＩＣ、ＬＳＩ）を製造するシリコンウエハーと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハーは、ＩＣ、ＬＳＩ等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固着され、半導体ウエハー等の加工物は研磨ヘッドに固着される。そして双方の運動により、プラテンと研磨ヘッドとの間に相対速度を発生させ、さらに砥粒を含む研磨スラリーを研磨パッド上に連続供給することにより、研磨操作が実行される。

研磨パッドとしては、たとえば、供給したスラリーを保持しうる機能を有するポア構造を表面に有する発泡ポリウレタン等が用いられている。しかし、これら発泡ポリウレタンでは表面硬度が低い。高精度の研磨に使用される研磨パッドとして、特許第３０１３１０５号公報、特開２０００－７１１６８号公報に記載さ

れているような、ポリウレタン等のマトリックス樹脂に、高圧ガス内包の中空微小球体または水溶性高分子粉末等を分散した研磨パッドが提案されている。これら研磨パッドはポリウレタン中に分散させた中空微小球体等により、ポア構造を確保し、しかも中空微小球体により、ある程度高弾性率化し、表面が高硬度化しているため、平坦性（研磨によるデバイス化ウエハのパターン凸部の段差及びパターン凹部の削れ量の関係）をある程度は向上できる。たとえば、かかる研磨パッドとして、ロデール社製の商品名：IC-1000等が知られている。しかし、中空微小球体では、ある程度の高弾性率化は可能であるが、中空構造を有するが故に、高弾性率化の効果に限界があり十分な平坦性を満足するものではない。蔵書：土肥俊郎等 「詳説 半導体CMP技術」 工業調査会 117頁（2000年）にも記載されているように、次世代素子への展開を考慮すると、平坦性をさらに向上できるような硬い研磨パッドが必要となる。

またポリウレタン中に、微発泡または加熱発泡性微小中空球体を分散させた研磨パッドも、特開平11-322877公報、特開平11-322878公報等に記載されている。特に特開平11-322878公報では、特定の微発泡もしくは加熱発泡性ポリスチレン系微小中空球体を分散させた研磨パッドが提案されている。しかし、かかる研磨パッドは高弾性率化したものでなく、十分な平坦性を満足するものではない。

そこで本発明は、ポア構造を有し、かつ平坦性に優れた研磨パッドを形成するポリウレタン組成物を提供することを目的の一つとする。

平坦性を向上させる目的では、無発泡系の硬い研磨パッド（例えば、ロデール社製 商品名：IC-2000）を用いることが可能である。しかし、前記蔵書（前記同頁）にもあるように、このような硬い研磨パッドを用いた場合、加工対象物の被研磨面にスクラッチを付けるという問題が生じる。また、無発泡系の研磨パッドは、研磨操作時に研磨パッド表面にスラリー中の砥粒を十分に保持することができないため、研磨速度の観点からも望ましくない。

また研磨パッドの平坦性を向上させるために、前記中空微小球体の代わりに、硬質の中実ビーズを分散させて、研磨パッドを高弾性率化することが考えられる。しかし、単に研磨パッドを高弾性率化しただけでは、平坦性は改善されるもの

の、このような研磨パッドを用いた場合には、ウエハ全体で見た均一性はむしろ悪化する傾向にある。つまり、ポリスチレンビーズのような硬質ビーズを分散させるだけでは、平坦性と均一性を両立することはできない。また、高弾性率化した研磨パッドは、加工面のスクラッチ（傷）が大きな問題となる。

また前述の通り、研磨パッドを形成するマトリックス樹脂としてはポリウレタンが賞用されている。かかるポリウレタンは、一般的に、イソシアネート末端プレポリマーを鎖延長剤で硬化させることにより製造されている。鎖延長剤としては、4, 4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）等の反応性が低く、硬化反応を制御し易い、塩素原子含有鎖延長剤が使用されている。しかし、塩素原子含有鎖延長剤を原料に用いて得られるポリウレタン（研磨パッド）は、使用後に焼却すると、ダイオキシンの発生の危険がありサーマルリサイクル（焼却による熱回収）ができないため、これらは埋立処分する以外に処分方法がないという問題があった。

そこで本発明は、平坦性と均一性を両立でき、かつスクラッチの低減可能な研磨パッドを形成しうるポリウレタン組成物を提供することを目的の一つとする。さらには本発明は、従来の研磨パッドでは両立し得なかった、平坦性向上とスクラッチの低減可能なポリウレタン組成物であって、研磨パッド等として使用した後はサーマルリサイクルが可能な、環境に優しいポリウレタン組成物を提供することを目的の一つとする。

発明の開示

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下に示すポリウレタン組成物により上記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であって、当該ポリウレタンが微細気泡を有するポリウレタン微発泡体であり、かつ動的粘弾性測定装置で測定した40℃での貯蔵弾性率が270 MPa以上であることを特徴とするポリウレタン組成物（1）、に関する。

上記本発明の中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物（1）は、従

来のポリウレタン中に中空微小球体等を分散させたものを用いた研磨パッドではその弾性率が不十分のため平坦性が十分でないと考えられることから、マトリックスポリマーとなるポリウレタン微発泡体中に微小球体として中実ビーズを含有させている。中実ビーズは中空状となっていないビーズであり、ポリウレタン微発泡体中に分散されることで、フィラー効果により、ポリウレタン組成物の弾性率を上げることに有効である。なお、中実ビーズの形状は、厳密にビーズ状のものに限らず、棒状のような形状の微粒子であってもよい。その結果、このポリウレタン組成物を研磨パッドとして用いた場合には加工対象物の平坦性を向上させることができる。

上記ポリウレタン組成物（１）では、ポリウレタン中に単に中実ビーズを分散含有すると、ポア構造を確保できないため、微細気泡を有するポリウレタン微発泡体をマトリックスポリマーに用いている。ポリウレタンは耐摩耗性に優れた材料であり、研磨パッドの素材として最適である。また、原料組成を種々変えることにより、所望の物性を有したポリマーが得られることも、ポリウレタンの大きな特徴であり、研磨パッドの形成材料に適している。

しかも、マトリックスポリマーとなるポリウレタン微発泡体は、均一な微細気泡を有しており、均一でない微細気泡を有する同一密度のものよりも高硬度を有する。かかるポリウレタン微発泡体の微細発泡構造によりポリウレタン組成物を高弾性率化しながら、研磨パッドとして用いる際の供給したスラリーを保持する機能（ポア構造）を確保している。微細発泡構造は、微発泡部分の穴に、スラリー中の砥粒を保持し、研磨速度を安定化するのに非常に有効であり、そのため、微細気泡により、研磨速度が十分に大きくなり、また安定化する。ポリウレタン微発泡体が有する微細気泡は、気泡の径が平均 $70\mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらには $40\mu\text{m}$ 以下のものである。一般的には $30\sim 40\mu\text{m}$ のものが好ましい。

かかるポリウレタン組成物（１）は 40°C での貯蔵弾性率が 270MPa 以上の高弾性率のものである。ポリウレタン組成物の前記貯蔵弾性率が、 270MPa 未満では、十分な平坦化特性が得られない。かかる高弾性率のポリウレタン組成物を用いた研磨パッドは、デバイス化ウエハ研磨の平坦化に有用であり、また

高弾性率の研磨パッドが要求されているガラス研磨用途においても有用である。また、かかる研磨パッドは安定かつ高い研磨効率で研磨作業を行うことが可能である。前記貯蔵弾性率は、 275 MPa 以上、さらには 280 MPa であるのが好ましい。なお、前記貯蔵弾性率は 270 MPa 以上であれば特に制限されないが、 400 MPa 以下、さらには 350 MPa 以下であるのが好ましい。

貯蔵弾性率とは、動的粘弾性測定装置で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数 1 Hz で測定した際の 40°C でのポリウレタン組成物（中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物）の貯蔵弾性率をいう。貯蔵弾性率の測定条件は、研磨時の条件を参考に行っている。つまり、貯蔵弾性率の測定条件は、研磨時において研磨パッドは被加工物に押し付けられ、双方が回転運動しているが、この運動がほぼ 1 Hz に相当すること、またその際の摩擦熱により、研磨パッドは約 40°C になっていると言われていることから、これらの条件に準じている。ただし、引っ張り試験での測定に関しては、本発明者らの検討により、圧縮試験での測定値と引っ張り試験での測定値が、ほぼ同じであることを見出し、より簡便な引っ張り試験での測定を採用している。

前記ポリウレタン組成物（1）において、その密度が $0.67\sim 0.90\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

ポリウレタン組成物（中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン）の密度が小さくなるとたとえ中実ビーズのフィラー効果があったとしても、十分な貯蔵弾性率に到達し難い傾向があるためポリウレタン組成物の密度は 0.67 g/cm^3 以上、さらには 0.68 g/cm^3 以上であるのが好ましい。一方、ポリウレタン組成物の密度が大きくなるとそのポリウレタン組成物から製造した研磨パッド表面の微細気泡の数が不十分となり易く研磨速度の観点から好ましくない場合があることから、ポリウレタン組成物の密度は 0.90 g/cm^3 以下、さらには 0.88 g/cm^3 以下であるのが好ましい。

前記ポリウレタン組成物（1）において、微細気泡を有するポリウレタン微発泡体が、整泡剤としてシリコン系界面活性剤を含むことが好ましい。

ポリウレタン微発泡体の製造にあたりポリウレタン原料に予め整泡剤としてシリコン系界面活性剤を混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに有利で

あり、ポリウレタンの物理特性を損なうことなく、気泡が微細で均一性なポリウレタン微発泡体が安定して得られる。

また本発明は、ポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であつて、前記中実ビーズが、水性媒体に対し膨潤または溶解するものであることを特徴とするポリウレタン組成物（２）、に関する。

上記本発明の中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物（２）は、従来のポリウレタン中に中空微小球体等を分散させたものを用いた研磨パッドではその弾性率が不十分のため平坦性が十分でないと考えられることから、マトリックスポリマーとなるポリウレタン中に微小球体として中実ビーズを含有させている。

中実ビーズは中空状となっていないビーズであり、ポリウレタン体中に分散されることで、フィラー効果により、ポリウレタン組成物の弾性率を上げることに有効である。その結果、このポリウレタン組成物を研磨パッドとして用いた場合には加工対象物の平坦性を向上させることができる。

そして、この中実ビーズとして、水性媒体に対し膨潤または溶解する吸湿性のものを用いることにより、研磨時、即ち水系スラリー存在下の湿潤時に、研磨パッド表面の中実ビーズのみが膨潤し、その結果、研磨パッド表面が柔軟化する。以上の効果により、平坦性と均一性の両立が可能となる。加えて、この研磨パッド表面の柔軟化により、高弾性率の研磨パッドを使用するにも係わらず、加工面のスクラッチの問題も解決することができる。

前記ポリウレタン組成物（２）において、中実ビーズとしては、水性媒体に対して膨潤または溶解する各種中実ビーズを使用できるが、アクリルビーズが好適に用いられる。

また前記ポリウレタン組成物（２）において、中実ビーズとしては、水性媒体に対して膨潤または溶解する各種中実ビーズを使用できるが、セルロース微粒子が好適に用いられる。

また 前記ポリウレタン組成物（２）において、中実ビーズとしては、ポリウレタンまたはポリウレタン原料と反応可能な官能基を有する中実ビーズが好適に用いられる。

中実ビーズとして、マトリックスポリマーとなるポリウレタンまたはその原料（ポリウレタン原料）と反応可能な官能基を有しているものを用いた場合には、これにより、マトリックスポリマーと中実ビーズの親和性が良くなり、更なる高弾性率化が可能である。しかも、この中実ビーズは水性媒体に対し、膨潤または溶解するものであることから、研磨時、即ち水系スラリー存在下における湿潤時に、研磨パッド表面において当該中実ビーズのみが膨潤または溶解し、その結果、研磨パッド表面がウエハのうねり・反りに追従できるだけ柔軟化されるようになる。こうした反応性中実ビーズを用いることにより、平坦性と均一性の両立が可能となる。さらにこの研磨パッド表面の柔軟化により、高弾性率の研磨パッドを使用するにも係わらず、加工面のスクラッチの問題も解消することができる。

前記ポリウレタン組成物（２）において、中実ビーズ（反応性中実ビーズ）としては、官能基としてメチロール基を有するポリフェノールを好ましく使用できる。

前記ポリウレタン組成物（２）において、ポリウレタンが、構成要素として塩素原子を含まないものであり、かつ中実ビーズが構成要素として塩素原子を含まないものであるものを用いることができる。

ポリウレタンは、原料組成を種々変えることにより、所望の物性のポリマーが得られるが、ポリウレタンの原料（有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物および鎖延長剤）として塩素原子を含まない原料を用いることで、ダイオキシン発生の危険もなく、サーマルリサイクルが可能なポリウレタンが得られる。同様に中実ビーズとしても、構成要素として塩素原子を含まないものを用いることで、サーマルリサイクルが可能なポリウレタン組成物が得られる。

なお、ポリウレタンが構成要素として含有する塩素原子は、一般的に、鎖延長剤に由来することから、鎖延長剤としてビスー（アルキルチオ）芳香族アミン等を用いることにより、構成要素として塩素原子を含有しないポリウレタンを得ることができる。たとえば、特開平１１－３２２８７７号公報においては、鎖延長剤として、ビスー（アルキルチオ）芳香族アミンを用いることが記載されている。しかし、特開平１１－３２２８７７号公報において、当該鎖延長剤は、未発泡の加熱膨張性微小中空球体の保存安定性を向上するために用いられており、ポリ

ウレタンの製造における反応を十分には制御できるものではない。一方、ポリウレタン原料として、前記のような塩素原子を含有しない鎖延長剤を用いた場合にも、本発明のように中実ビーズとして、水性媒体に対し、膨潤または溶解するものを用いた場合には、当該中実ビーズとポリウレタン原料との作用によって、硬化反応が制御し易くなる。硬化反応が制御し易くなる理由について、正確には説明はできないが、次のような理由が考えられる。すなわち、中実ビーズが水性媒体に対し、膨潤または溶解するものであることから、ビーズ表面は親水性であり、つまり極性が比較的高いといえる。硬化反応の主体であるイソシアネート基と活性水素基もまた、極性が高い部位である。よって、ビーズ表面がイソシアネート基および／または活性水素基と相互作用することにより硬化反応が制御されたものと考えられる。

また、前記ポリウレタン組成物（２）は、ポリウレタンが微細気泡を有するポリウレタン微発泡体であることが好ましい。

マトリックスポリマーとして微細気泡を有するポリウレタン微発泡体は、その微細発泡構造によりポア構造を確保できる。ポリウレタン微発泡体は、均一な微細気泡を有しており均一でない微細気泡を有する同一密度のものよりも高硬度を有する。かかるポリウレタン微発泡体の微細発泡構造によりポリウレタン組成物を高弾性率化しながら、研磨パッドとして用いる際の供給したスラリーを保持する機能（ポア構造）を確保している。微細発泡構造は、微発泡部分の穴に、スラリー中の砥粒を保持し、研磨速度を安定化するのに非常に有効であり、そのため、微細気泡により、研磨速度が十分に大きくなり、また安定化する。ポリウレタン微発泡体が有する微細気泡は、気泡の径が平均 $70\ \mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $40\ \mu\text{m}$ 以下のものである。一般的には $30\sim40\ \mu\text{m}$ のものが好ましい。

前記ポリウレタン組成物（２）は、動的粘弾性測定装置で測定した 40°C での貯蔵弾性率が 270MPa 以上であることをが好ましい。

ポリウレタン組成物の前記貯蔵弾性率が、 270MPa 以上の場合には、十分な平坦化特性が得られる。かかる高弾性率のポリウレタン組成物を用いた研磨パッドは、デバイス化ウエハ研磨の平坦化に有用であり、また高弾性率の研磨パッ

ドが要求されているガラス研磨用途においても有用である。また、かかる研磨パッドは安定かつ高い研磨効率で研磨作業を行うことが可能である。前記貯蔵弾性率は、275MPa以上、さらには280MPaであるのが好ましい。なお、前記貯蔵弾性率は270MPa以上であれば特に制限されないが、400MPa以下、さらには350MPa以下であるのが好ましい。貯蔵弾性率は前述の通りである。

前記ポリウレタン組成物(2)において、その密度が0.67~0.90g/cm³であることが好ましい。

ポリウレタン組成物(中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン)の密度が小さくなるとたとえ中実ビーズのフィラー効果があったとしても、十分な貯蔵弾性率に到達し難い傾向があるためポリウレタン組成物の密度は0.67g/cm³以上、さらには0.68g/cm³以上であるのが好ましい。一方、ポリウレタン組成物の密度が大きくなるとそのポリウレタン組成物から製造した研磨パッド表面の微細気泡の数が不十分となり易く研磨速度の観点から好ましくない場合があることから、ポリウレタン組成物の密度は0.90g/cm³以下、さらには0.88g/cm³以下であるのが好ましい。

前記ポリウレタン組成物(2)において、微細気泡を有するポリウレタン微発泡体が、整泡剤としてシリコン系界面活性剤を含むことが好ましい。ポリウレタン微発泡体の製造にあたりポリウレタン原料に予め整泡剤としてシリコン系界面活性剤を混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに有利であり、ポリウレタンの物理特性を損なうことなく、気泡が微細で均一なポリウレタン微発泡体が安定して得られる。

また本発明は、前記ポリウレタン組成物(2)を用いて形成された研磨パッド、に関する。

さらに本発明は、イソシアネート基含有化合物を含む第一成分と活性水素基含有化合物を含む第二成分を混合させて微細気泡ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、

前記第一成分および前記第二成分の少なくとも一方に中実ビーズを分散し、かつ前記第一成分および前記第二成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシ

リコン系ノニオン界面活性剤を第一成分と第二成分の合計量に対して0.1～5重量%未満添加し、

さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、

前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させることを特徴とする前記ポリウレタン組成物(1)または(2)の製造方法、に関する。

かかる製造方法は、整泡剤としてシリコン系界面活性剤を用いた、微細気泡を有するポリウレタン微発泡体をマトリックスポリマーとし、かつ中実ビーズを含有するポリウレタン組成物(1)または(2)の製造に好適である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の中身ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物(1)、(2)においてマトリックスとなるポリウレタンは、有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物および鎖延長剤により形成される。塩素非含有のポリウレタンとする場合には、非有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物および鎖延長剤は、いずれも、塩素原子を構成要素として含有していないものを用いる。

有機ポリイソシアネートとしては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に制限なく使用できる。有機ポリイソシアネートとしては、たとえば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、エチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水素添加m-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。これらは1種で用いても、2

種以上を混合しても差し支えない。

有機ポリイソシアネートとしては、上記ジイソシアネート化合物のほかに、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能性のイソシアネート化合物としては、デスモジュール-N（バイエル社）や商品名デュラネート（旭化成工業製）として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。

ポリオール化合物としては、ポリウレタンの技術分野において通常ポリオール化合物として用いられているものがあげられる。ポリオール化合物としては、たとえば、以下の高分子量ポリオールを例示できる。

①ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキサイドを付加して得られるポリオキシプロピレンポリオール類、エチレンオキサイドを付加して得られるポリオキシエチレンポリオール類、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を付加して得られるポリオール類、および、前記多価アルコールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール類が例示できる。上述の環状エーテルを2種以上使用した共重合体も使用可能である。

②ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールあるいはその他の低分子量多価アルコールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子ジ

カルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体、プロピオラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の環状エステル類の開環重合体等のポリオール類が例示できる。ポリエステルポリオールとしては、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンポリオールがその代表例としてあげられる。

③ポリカーボネートポリオール

ポリカーボネートポリオールとしては、ポリカプロラクトンのようなポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエステルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いでえられた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリヒドキシル化合物とアリアルカーボネートとのエステル交換反応により得られるものなどがあげられる。

④アクリルポリオール

アクリル共重合体において、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 β -ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 β -ヒドロキシペンチル等のアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸の同様なヒドロキシアルキルエステル、さらにグリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアクリル酸モノエステル又はこれらと同様なメタクリル酸モノエステル、N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド等の水酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマーを共重合モノマー等の1分子中に2以上の水酸基を有するアクリルポリールが使用できる。

なお、アクリルポリオールとしては、テレケリックアクリルポリオールも使用可能である。かかるテレケリックアクリルポリオールは、アルコール化合物の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルを含む不飽和単量体を有機スルホン酸化合物の存在下に、有機過酸化物含有開始剤により重合して得られる水酸基含有アクリル系重合体である。アルコール化合物としてはメタノール、エタノール等の脂肪族ないし脂環式アルコール類が好ましく、アルコール化合物として単官能のアルコールを使用すると得られる活性水素基含有アクリル系重合体は実質的に2官能となり、アルコール化合物としてジオールを使用すると活性水素基含有アクリ

ル系重合体は実質的に4官能となる。

⑤その他のポリオール

その他、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、アクリロニトリルやスチレン等の重合体をビニル付加ないし分散せしめたポリマーポリオール、ウレア分散ポリオール、カーボネートポリオール等が本発明のポリオールとして使用することが可能である。また、これらのポリオール化合物をp-アミノ安息香酸と縮合し、活性水素基を芳香族アミノ基としたポリオール化合物も使用可能である。

これら高分子量ポリオールの数平均分子量は、特に限定するものではないが、得られるポリウレタンの弾性特性等の観点から、500～2000程度であることが望ましい。高分子量ポリオールの数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリウレタンは十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなり易く、このポリウレタンをマトリックスとするポリウレタン組成物（研磨パッド）が硬くなりすぎ、研磨対象である加工物の研磨面のスクラッチの原因となる場合がある。また摩耗しやすくなるため、研磨パッドの寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が2000を超えると、これを用いて得られるポリウレタンをマトリックスとするポリウレタン組成物（研磨パッド）が軟らかくなり、十分に満足いく平坦化加工ができない場合がある。

また、ポリオール化合物としては、上述した高分子量ポリオールの他に、ポリエステルポリオールで例示した低分子量ポリオールを併用してもよい。これらポリオール化合物は1種で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

鎖延長剤は少なくとも2以上の活性水素基を有する有機化合物であり、活性水素基としては水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基（SH）などが例示される。また、鎖延長剤は分子量が500程度以下の化合物である。具体的には上述した低分子量ポリオール、4, 4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス（2, 3-ジクロロアニリン）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン等の芳香族または脂環族ジアミン類、1, 4-ビスヒドロキシエトキシベンゼン

(キュアミンH (イハラケミカル社製))、m-キシリレンジオール (三菱ガス化学社製) 等の芳香族系ジオール類等を例示できる。これら鎖延長剤は1種で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

上記以外の分子中に塩素原子を含まない鎖延長剤としては、具体的には、3, 5-ビス (メチルチオ) -2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス (メチルチオ) -2, 6-トルエンジアミン等のビス- (アルキルチオ) 芳香族アミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン等のアルキル芳香族アミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン等のテトラアルキルジアミノジフェニルメタン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、1, 2-ビス (2-アミノフェニルチオ) エタン等に例示される芳香族系ポリアミン類、あるいは、上述した低分子量ポリオールを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合してもよい。

本発明における有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物、鎖延長剤の比は、各々の分子量やこれらから製造されるポリウレタンの用途 (たとえば研磨パッド) の所望物性などにより種々変化させることができる。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためには、ポリオール化合物と鎖延長剤の合計官能基 (水酸基、アミノ基等の活性水素基の合計) 数に対する有機ポリイソシアネートのイソシアネート基数は0.95~1.15の範囲が望ましく、好ましくは、0.99~1.10であることがより望ましい。なお、ポリオール化合物中の、高分子量成分と低分子量成分の比は、これらから製造されるポリウレタンに要求される特性により決められる。

本発明のポリウレタン組成物においてマトリックスとなるポリウレタンは、熔融法、溶液法などのウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、熔融法で製造することが好ましい。

ポリウレタンの製造は、プレポリマー法、ワンショット法のいずれも採用できるが、予め有機ポリイソシアネートとポリオール化合物からイソシアネート末端プレポリマーを合成しておき、これに鎖延長剤を反応させるプレポリマー法が、得られるポリウレタンの物理的特性が優れており好適である。なお、有機ポリイ

ソシアネートとポリオール化合物から製造されるイソシアネート末端プレポリマーで市販されているものは、本発明に適合するものであれば、それらをプレポリマー法によるポリウレタンの製造法に適用することも可能である。イソシアネート末端プレポリマーは、分子量が800～5000程度のものが加工性、物理的特性等が優れており、好適である。

前記ポリウレタンの製造は、イソシアネート基含有化合物を含む第一成分および活性水素基含有化合物を含む第二成分を混合して硬化させるものである。プレポリマー法では、イソシアネート末端プレポリマーがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤（必要によりポリオール化合物）が活性水素基含有化合物となる。ワンショット法では有機ポリイソシアネートがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤およびポリオール化合物が活性水素基含有化合物となる。

ポリウレタン微発泡体の製造では、前記ポリウレタン原料（イソシアネート基含有化合物を含む第一成分および活性水素基含有化合物を含む第二成分）を混合、攪拌する前に、または混合、攪拌する際にポリウレタン原料中に、非反応性気体により気泡を取り込んだ気泡分散液を調製したのち、硬化・発泡させ発泡状態（好ましくは微細気泡を有する微発泡状態）のポリウレタンブロックを作製する手法を採用するのが好ましい。前記気泡分散液中の微細気泡によって発泡体中の微細気泡を形成する。なお、研磨対象や研磨条件により、最適な研磨パッドの特性（弾性率と表面柔軟性のバランス）があるが、この発泡、微発泡の程度を変えることで、コントロール可能である。

その際に、ポリウレタン原料（イソシアネート基含有化合物を含む第一成分および／または活性水素基含有化合物を含む第二成分）に整泡剤を添加しておき、前記整泡剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して微細気泡として分散させた後、または分散させながら、これに残りの成分を混合するのが好ましい。整泡剤をポリウレタン原料に予め混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに非常に有効な手段である。

整泡剤としては、前記第一成分または第二成分を非反応性気体の存在下に攪拌した場合に、微細な気泡を安定的に形成するものを特に制限なく使用できる。整泡剤としては、シリコン系界面活性剤が好適である。特に、ポリオール化合物や

イソシアネートプレポリマーとの相溶性が良い点でポリウレタンの技術分野において整泡剤として使用されているシリコン系界面活性剤、なかでもシリコン系ノニオン界面活性剤であって、イソシアネート基と反応する水酸基等の活性水素基を有しないものが使用される。

たとえば、シリコン系ノニオン界面活性剤は、シリコンとポリエーテルの共重合体の界面活性剤が良い。ここでポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、これらの共重合体などが例示できる。整泡剤は、具体的には、シリコン整泡剤SH-190、SH-192（トーレダウコーニングシリコン（株）製）、L-5340（日本ユニカー（株））等のシリコン系ノニオン界面活性剤が例示される。水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤は、ポリウレタンの物理特性が損なわれることなく、また気泡が微細で均一なポリウレタン微発泡体が安定して得られる。

前記整泡剤（シリコン系界面活性剤）の添加量は、ポリウレタン組成物原料（第一成分、第二成分および中実ビーズの合計量）に対して0.1～5重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では気泡の微細な発泡体を得られない場合がある。かかる観点から、整泡剤の添加量は1重量%以上とするのが好ましい。一方、5重量%を超えるとポリウレタン微発泡体中のセル数が多くなり、高硬度のポリウレタン微発泡体を得難い。かかる観点から、界面活性剤の添加量は5重量%以下とするのが好ましい。

前記非反応性気体は、イソシアネート基または活性水素基と反応しない常温気体成分のみから構成されている気体である。気体は積極的に液中に送り込んでもよく、また攪拌中に気体が自然に巻き込まれる状況のみであってもよい。微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合気体が例示され、乾燥して水分を除去した空気の使用がコスト的に最も好ましい。

非反応性気体を微細気泡状にして第一成分および／または第二成分に分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は特に限定なく使用可能であり、具体的には、ホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー（プラネタリーミキサ

一) 等が例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパ一型の攪拌翼の使用が微細気泡が得られ好ましい。微細気泡の形成条件は、微細気泡が形成され、所定形状の硬化物が得られる限り特に限定されるものではないが、温度は、第一成分、第二成分の融点以上であり、イソシアネート基と活性水素基の硬化反応が急速に進行しない温度以下であることが必要である。好ましくは0℃～140℃、より好ましくは、10～120℃である。なお、イソシアネート基と活性水素基の硬化反応は発熱反応であり、選択するイソシアネート化合物と活性水素化合物の種類、組合せ等により発熱の程度は異なり適宜に温度調節を行う。

残りの成分を添加した後の混合、攪拌は特に気泡を形成する攪拌でなくてもよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。なお、微細気泡を分散させる前段の攪拌と残りの成分を添加して混合する後段の攪拌は、順次、または同時に行うことができ、前段と後段の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用してもよい。必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

本発明のポリウレタンの製造にあたっては、ポリウレタン原液中に、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、界面活性剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えても差し支えない。

本発明のポリウレタン組成物は、マトリックスとなるポリウレタン中に、中実ビーズを分散含有させたものである。中実ビーズのポリウレタン中への分散方法は、特に限定されるものではないが、一般的には前記第一成分と第二成分を混合して硬化させる際に、ポリウレタン原液中に中実ビーズを分散させ存在下させておく。

ポリウレタン原液中への中実ビーズの分散は、たとえば、ポリウレタンの重合方法がワンショット法の場合には、原料である有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物、鎖延長剤のいずれかに予め混合しておく方法、原料を混合した後、ポリウレタンが硬化するまでの間に分散させる方法があげられる。ポリウレタンの重合方法がプレポリマー法の場合には、イソシアネート末端プレポリマー、鎖

延長剤のいずれかに予め混合しておく方法、イソシアネート末端プレポリマーと鎖延長剤を混合後、ポリウレタンが硬化するまでの間に分散させる方法があげられる。

ポリウレタン組成物（１）に用いられる中実ビーズは、特にその素材を限定されず有機材料、無機材料のいずれも使用できるがポリウレタンへの分散性の点から有機高分子材料が好ましい。ただし、フィラー効果によりポリウレタンを高弾性率化することから、アクリルゴムやポリウレタン等からなる弾性ビーズよりも、硬質の素材からなるビーズの方が好ましい。たとえば、硬度（ショアD硬度）が70以上であるものが好ましい。具体的な中実ビーズの素材としては、ポリスチレン、ポリアミド、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリフェノール、ポリエチレン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリフェノール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、セルロース、一部加水分解されたポリアクリル酸エステル等があげられる。なお、これらの中実ビーズの素材は、前記素材が共重合されたもの、シース／コア等の多層構造となったものも使用可能である。

ポリウレタン組成物（２）に用いられる中実ビーズは、水性媒体に対し、膨潤または溶解する吸湿性の高分子素材からなるものが用いられる。前記高分子素材としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、セルロース、一部加水分解されたポリアクリル酸エステル等が例示される。さらに、これらの素材とポリスチレン等の吸湿性を有しない素材とを共重合して、吸湿性が付与されたものも使用可能である。なお、水性媒体とは、水または酸性もしくは塩基性の水溶液を指す。

水性媒体に対し、膨潤または溶解する吸湿性中実ビーズとしては、フィラー効果によるポリウレタンの弾性率向上、及び湿潤時の膨潤の観点から、アクリルビーズ、セルロース微粒子が好ましい。特にセルロース微粒子が好ましい。吸湿性アクリルビーズの具体例としては、日本エクスラン社製 HU-720Pなどをあげることができる。

前記吸湿性中実ビーズとしては、反応性中実ビーズが好ましく用いられる。反応性中実ビーズは、ポリウレタンまたはポリウレタン原料と反応可能な官能基を

有し、かつ水性媒体に対し、膨潤または溶解する高分子素材からなるものである。ポリウレタンまたはポリウレタン原料と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、アミノ基、水酸基、フェノール基、カルボキシル基、チオール基等があげられる。これら官能基を有し、水性媒体に対し、膨潤または溶解する高分子素材としては、たとえば、ポリフェノール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、セルロース等が例示される。さらに、これらの高分子素材とポリスチレン等の疎水性素材とを共重合して、膨潤または溶解性が付与されたものも使用可能である。前記反応性中実ビーズの具体例としては、たとえば、カネボウ社製 ベルパール Rタイプ（メチロール基を有するフェノールビーズ）等をあげることができる。

中実ビーズの粒径は、特に限定されるものではないが、高弾性率化発現、及びポリウレタンに分散させる際の操作性の観点より、0.1～100 μm 程度の範囲であることが望ましい。

中実ビーズの含有率は、ポリウレタン組成物（中実ビーズを分散含有するポリウレタン）に対して、1～40重量%程度であることが望ましい。高弾性率化するには中実ビーズの含有率を3重量%以上とするのがより好ましい。ポリウレタン中に中実ビーズを分散性よく分散させるには、中実ビーズの含有率を25重量%以下とするのがより好ましい。中実ビーズの好ましい含有率の範囲は3～25重量%である。

本発明のポリウレタン組成物の製造は、前記ポリウレタンの製法を利用し、ポリウレタン原料と中実ビーズを混合した混合液を金型に注入後、流動しなくなるまで反応させ硬化、さらには発泡させることにより行う。こうして、中実ビーズを分散含有したポリウレタンブロック（ポリウレタン組成物）が得られる。

得られたポリウレタンブロックは加熱、ポストキュアすることができ、かかる操作はポリウレタンの物理的特性を向上する効果があり、極めて好適である。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。ポリウレタン組成物の製造にはポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は適宜に選択する。なお、本発明のポリウレタン組成物の製造は、容器にポリウレタン原液の各成分を計量して投入し、混合液を攪拌するバ

ッチ方式でもよく、攪拌装置にポリウレタン原液の各成分と非反応性気体を連続して供給して攪拌し、混合液を送り出して成形品を製造する連続生産方式のいずれであってもよい。

得られたポリウレタン組成物は、研磨パッドに適した厚みにスライスされる。また目的とする研磨パッドの厚みと同じキャビティを備えた金型にポリウレタン成分を流し込んでポリウレタン組成物を製造してもよい。研磨パッドは厚さが通常0.8mm～2mmであり、通常は1.2mm程度の厚さのシートが使用される。

研磨パッド表面には溝を付けたり、裏面に柔軟性多孔質シート等を貼り付けることができる。研磨パッド表面の条溝は、研磨屑や研磨剤を被研磨物と研磨シートの接触面から外方へ逃がす作用を有する。条溝の形状は、特に限定されるものではないが、断面が矩形、三角形、U字型、半円状等が例示され、微粉末が通過する断面積を有したものでよい。条溝はシート面上に同心円状、格子状等にて配置される。条溝の深さはシートの厚み等にもよるが0.4～0.8mm程度である。

実施例

以下、本発明を実施例を上げて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

(ポリウレタン組成物(1)の作成)

容器にポリエーテル系プレポリマー(ユニロイヤル社製、アジブレンL-325;イソシアネート基濃度2.22meq/g)500重量部、スチレン/アクリル架橋ビーズ(日本ペイント社製、マイクロジェルMG-351;平均粒径1 μ m)34重量部、及びシリコン界面活性剤(東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192)20重量部を入れて混合し、80℃に温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120℃で溶融しておいた4,4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)145重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行い、スチレン/アク

リル架橋ビーズを分散含有するポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $40\mu\text{m}$ ）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ であった。なお、密度の測定は、JIS K 7222（発泡プラスチック及びゴム、見掛け密度の測定）に準じて行った。

（貯蔵弾性率の測定）

次にこのポリウレタン微発泡体ブロックを約 50°C に加熱しながら、スライサー（アミテック社製，VGW-125）にて厚さ 1.27mm にスライスし、研磨シートを得た。このシートから 5mm 幅の短冊を切り出し、貯蔵弾性率を測定したところ、 296MPa であった。

貯蔵弾性率の測定方法は、動的粘弾性測定装置 Rheogel-E4000（ユービーエム社製）で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数 1Hz で測定した。温度依存性モードで、 -20°C から 80°C まで測定し、 40°C での貯蔵弾性率を弾性率とした。

（研磨パッドの作製および評価）

得られた研磨シートに両面テープ（積水化学工業製，ダブルタックテープ#5782）を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドの研磨特性の評価を、CMP研磨装置（岡本工作機械社製，SPP-600S）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、 $\text{pH}11$ に調整されたシリカスラリー（フジミインコーポレーテッド社製，RD97001）を $150\text{g}/\text{分}$ の流量で流しながら、研磨荷重 $350\text{g}/\text{cm}^2$ 、研磨パッド回転数 35rpm 、ウエハ回転数 33rpm にて行った。

（平坦性）

平坦性の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜を $0.5\mu\text{m}$ 堆積させた後、 L/S （ライン・アンド・スペース） $=25\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ 及び、 $L/S=5\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ のパターンニングを行い、さらに酸化膜（TEOS）を $1\mu\text{m}$ 堆積させて、初期段差 $0.5\mu\text{m}$ のパターン付きウエハを製作する。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が 200nm 以下になる時の、 $25\mu\text{m}$ スペースの底部分の削れ量を測定することで評価した。平坦性は、 70nm であった。平坦性は値が小さいほど、優れていると言える。

(平均研磨速度)

平均研磨速度の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1 μm 堆積したものを、上述研磨条件にて研磨を行い、0.5 μm 研磨した時の平均研磨速度を求めた。平均研磨速度は、110 nm/分であった。平均研磨速度は値が大きいほど、優れていると言える。

実施例 2

実施例 1 において、スチレン/アクリル架橋ビーズの使用量を72重量部、シリコン界面活性剤の使用量を30重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径35 μm ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.76 g/cm³であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は278 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研磨速度を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、スチレン/アクリル架橋ビーズの使用量を161重量部、シリコン界面活性剤の使用量を40重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径30 μm ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.69 g/cm³であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は271 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研磨速度を表 1 に示す。

実施例 4

実施例 1 において、スチレン/アクリル架橋ビーズ34重量部を架橋ポリメタクリル酸メチルビーズ（積水化成工業社製 テクポリマー MBX-15；粒径15 μm ）34重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径30 μm ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.80 g/cm³であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は280 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研

磨速度を表 1 に示す。

比較例 1

容器にポリエーテル系プレポリマー（ユニロイヤル社製，アジブレン L-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g ）500 重量部とエクспанセル 551DE（塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体からなる微小中空体；日本フィライト社製）13 重量部を混合し、減圧脱泡した。次いで、撹拌しながら、予め 120°C で溶融させておいた 4, 4'-メチレンビス（*o*-クロロアニリン）145 重量部を添加して混合液を得た。混合液を約 1 分間撹拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて 110°C で、6 時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $40 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 0.75 g/cm^3 であった。

また、実施例 1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 268 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研磨速度を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 において、シリコン界面活性剤の使用量を 80 重量部に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $30 \mu\text{m}$ ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 0.66 g/cm^3 であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 210 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研磨速度を表 1 に示す。

表 1

	密度 (g/cm ³)	貯蔵弾性率 (MPa)	平坦性 (nm)	平均研磨速度 (nm/分)
実施例 1	0.88	296	70	110
実施例 2	0.76	278	85	120
実施例 3	0.69	271	90	125
実施例 4	0.80	280	80	120
比較例 1	0.75	268	100	115
比較例 2	0.66	210	130	120

表 1 から明かなように、本発明のポリウレタン組成物 (1) により得られた研磨パッドは、平坦性が優れており、研磨速度も満足のいくものである。これは、本発明の研磨パッドが、高弾性であり、特定の密度範囲内の微発泡ポリウレタンよりできているためと考えられる。

実施例 5

(ポリウレタン組成物 (2) の作成：吸湿性中実ビーズを使用した例)

容器にポリエーテル系プレポリマー (ユニロイヤル社製 アジブレン L-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g) 500 重量部、吸湿性アクリル中実ビーズ (日本エクスラン社製 HU-720P；平均粒径 50 μ m) 34 重量部、及びシリコン界面活性剤 (東レダウコーニングシリコン社製 SH-192) 19 重量部を入れて混合し、80℃に温度調整し、減圧脱泡した。ここに、気泡を取り込むように、激しく攪拌しながら、予め 120℃で熔融させてお

いた4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン) 145重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック(セル径40 μ m)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.79 g/cm³であった。

また、実施例1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は292 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度を表2に示す。面内均一性は下記方法にて測定した。

(面内均一性)

面内均一性の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1 μ m堆積したものを、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5 μ mになるまで、平坦性の評価と同条件の研磨を行った後、ウエハの面内膜厚28点を測定し、下記式により面内均一性を求めたところ、面内均一性は7.0%であった。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れていると言える。

(式) :

面内均一性 (%) = { (最大膜厚 - 最小膜厚) / (2 × 平均膜厚) } × 100。

実施例6

実施例5において、吸湿性アクリル中実ビーズ HU-720Pを72重量部用いた以外は、実施例5と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック(セル径40 μ m)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.75 g/cm³であった。また、実施例5と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は274 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度を表2に示す。

実施例7

実施例5において、吸湿性アクリル中実ビーズ HU-720Pを161重量部用いた以外は、実施例5と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック(セル径40 μ m)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.7

3 g/cm³ であった。また、実施例 5 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 281 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度を表 2 に示す。

実施例 8

実施例 5 において、吸湿性アクリル中実ビーズ HU-720P 34 重量部をセルローズ微粒子（メルク社製 Avicel；粒径 20-100 μm）34 重量部に変えた以外は、実施例 5 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 30 μm）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.80 g/cm³ であった。また、実施例 5 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 288 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度を表 2 に示す。

参考例 1

実施例 5 において、シリコン界面活性剤 SH-192 80 重量部用いた以外は、実施例 5 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 40 μm）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.70 g/cm³ であった。また、実施例 5 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 235 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度を表 2 に示す。なお、表 2 には比較例 1 で得られた研磨パッドについて評価した結果を併せて示す。

表 2

	密度 (g/cm ³)	貯蔵弾性率 (MPa)	平坦性 (nm)	面内均一 性 (%)	平均研磨速度 (nm/分)
実施例 5	0.79	292	70	7.0	120
実施例 6	0.75	274	90	4.5	135
実施例 7	0.73	281	80	4.5	135
実施例 8	0.80	294	75	6.0	120
比較例 1	0.75	268	100	8.0	115
参考例 1	0.70	235	125	6.0	120

表 2 から明かなように、本発明により得られた研磨パッドは、平坦性と面内均一性を両立したものである。これは、本発明の研磨パッドが、高弾性でありながら、研磨時すなわち、湿潤時に研磨パッド表面のみ柔軟化しているためと考えられる。

実施例 9

(ポリウレタン組成物 (2) の作成：反応性中実ビーズを使用した例)

容器にポリエーテル系プレポリマー (ユニロイヤル社製、アジブレン L-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g) 500 重量部、反応性フェノール中実ビーズ (カネボウ社製、R-800；平均粒径 20 μm) 34 重量部、及びシリコン界面活性剤 (東レダウコーニングシリコン社製、SH-192) 20 重量部を入れて混合し、80℃に温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め 120℃で溶融しておい

た4, 4'-メチレンビス(4-クロロアニリン) 145重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行い、スチレン/アクリル架橋ビーズを分散含有するポリウレタン微発泡体ブロック(セル径35 μm)を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.76 g/cm³であった。

また、実施例1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は270 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度、スクラッチを表3に示す。スクラッチは下記方法にて測定した。

(スクラッチ)

スクラッチの評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1 μm 堆積したものを用い、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5 μm になるまで研磨を行った後、ウエハを洗浄、乾燥し、KLA(ケーエルエー・テンコール社製 KLA 2112)によって、ウエハ1枚に生じるマイクロスクラッチを測定したところ、ウエハ1枚に22個見られた。スクラッチは値が小さいほど、優れている。

実施例10

実施例9において、反応性フェノール中実ビーズの使用量を72重量部に変えた以外は、実施例9と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック(セル径40 μm)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.75 g/cm³であった。また、実施例9と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は279 MPaであった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度、スクラッチを表3に示す。

実施例11

実施例9において、反応性フェノール中実ビーズの使用量を161重量部に変えた以外は、実施例9と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック(セル径40 μm)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.71 g/cm³であった。また、実施例9と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は277 MPaであった。

。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度、スクラッチを表3に示す。

参考例2

実施例9において、反応性フェノール中実ビーズを、ポリスチレン中実ビーズ（積水化成品工業社製，SBX-17；平均粒径 $17\mu\text{m}$ ）34重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $40\mu\text{m}$ ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 $0.77\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、実施例1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 288MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、面内均一性、平均研磨速度、スクラッチを表3に示す。

なお、表3には比較例1で得られた研磨パッドについて評価した結果を併せて示す。

表3

	密度 (g/cm^3)	貯蔵弾 性率 (MPa)	平坦性 (nm)	面 内 均一性	平均研磨速 (nm/分)	スクラッチ (個/ ウエハ)
実施例9	0.76	270	90	7.5	115	22
実施例10	0.75	279	80	8.5	120	29
実施例11	0.71	277	80	8.0	120	38
比較例1	0.75	268	100	8.0	115	90
参考例2	0.77	288	75	9.5	115	120

表3から明かなように、本発明により得られた研磨パッドは、平坦性と面内均一性を両立し、かつ、スクラッチも少ないものである。これは、本発明の研磨パッドが、高弾性でありながら、研磨時すなわち、湿潤時に研磨パッド表面のみ柔軟化しているためと考えられる。

実施例12

(ポリウレタン組成物(2)の作成：塩素非含有の例)

容器にポリエーテル系プレポリマー(ユニロイヤル社製、アジブレンL-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g)450重量部、セルロース微粒子(メルク社製、商品名：Avicel；粒径 $20-100\text{ }\mu\text{m}$)61重量部、及びシリコン界面活性剤(東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192)18重量部を入れて混合し、 60°C に温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように、激しく攪拌しながら、3,5-ビス(メチルチオ)-2,4-トルエンジアミン/3,5-ビス(メチルチオ)-2,6-トルエンジアミン混合物(混合比80/20, アルベマール浅野社製、商品名：ETHACURE-300)103重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 110°C で、6時間ポストキュアを行い、セルロース微粒子を分散含有するポリウレタン微発泡体ブロック(セル径 $40\text{ }\mu\text{m}$)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 0.77 g/cm^3 であった。

また、実施例1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 305 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、平均研磨速度、スクラッチを表4に示す。

実施例13

実施例12において、セルロース微粒子の使用量を138重量部に変えた以外は、実施例12と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック(セル径 $40\text{ }\mu\text{m}$)を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 0.74 g/cm^3 であった。また、実施例1と同様に、研磨シート及び研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 330 MPa であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、研磨速度、スクラッチを表4に示す。

実施例 1 4

実施例 1 2 において、セルロース微粒子として、日本製紙製の商品名：K C フロック W-400 G（粒径 $24\ \mu\text{m}$ 以下）61 重量部を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $40\ \mu\text{m}$ ）を得た。得られたポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 $0.75\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シート及び研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は $309\ \text{MPa}$ であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、研磨速度、スクラッチを表 4 に示す。

実施例 1 5

容器にトルエンジイソシアネート（2，4-体/2，6-体 = $80/20$ の混合物）121.8 重量部、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 78.6 重量部、数平均分子量が 1000 のポリテトラメチレングリコール 250 重量部、ジエチレングリコール 26.5 重量部を入れ、 80°C で 120 分間、加熱攪拌し、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。このプレポリマーにセルロース微粒子（メルク社製，商品名：A v i c e l；粒径 $20-100\ \mu\text{m}$ ）138 重量部、及びシリコン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製，SH-192）18 重量部を入れて混合し、 60°C に温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように、激しく攪拌しながら、3，5-ジエチルトルエン-2，4-ジアミン/3，5-ジエチルトルエン-2，6-ジアミン混合物（アルベマール浅野社製，商品名：E T H A C U R E-100）80.1 重量部を添加した。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて 110°C で、6 時間ポストキュアを行い、セルロース微粒子を分散含有するポリウレタン微発泡体ブロック（セル径 $35\ \mu\text{m}$ ）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 $0.75\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、実施例 1 と同様に、研磨シート及び研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は $308\ \text{MPa}$ であった。得られた研磨パッドより測定した平坦性、研磨速度、スクラッチを表 4 に示す。

参考例 3

実施例 1 2 において、セルロース微粒子をポリスチレン中実ビーズ（積水化成

品工業製、SBX-17；平均粒径 $17\mu\text{m}$ ）61重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして、ポリウレタン微発泡ブロック（セル径 $40\mu\text{m}$ ）を得た。得られたポリウレタン微発泡ブロックの密度は、 $0.78\text{g}/\text{cm}^3$ であった。また、実施例1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。得られた研磨シートの弾性率は 310MPa であった。得られた研磨パッドより測定したプラナリティー、研磨速度、スクラッチを表4に示す。

なお、表4には比較例1で得られた研磨パッドについて評価した結果を併せて示す。

表4

	貯蔵弾性率 (MPa)	プラナリ ティー (nm)	研磨速度 (nm/分)	スクラ ッチ (個)	ポリウレタン 組成物中の塩 素原子の有無
実施例12	305	75	115	30	無
実施例13	330	60	110	32	無
実施例14	309	75	115	25	無
実施例15	308	70	105	26	無
比較例1	268	100	115	90	有
参考例3	310	75	115	185	無

表4から明かなように、本発明により得られた実施例の研磨パッドは、塩素を含まない原料から作製されているため、サーマルリサイクル（焼却による熱回収）が可能であり、かつ、プラナリティー向上とスクラッチ低減を両立し、さらに

研磨速度も満足のいくものである。一方、比較例 1 では、ポリウレタンが塩素原子、微小中空体を含むうえ、プラナリティーとスクラッチのいずれの評価結果も悪い。参考例 3 では、中実ビーズが、水性媒体に対し膨潤または溶解するものではないため、スクラッチの評価結果が悪く、反応の制御も実施例 1 2 に比べると難しかった。

産業上の利用可能性

本発明のポリウレタン組成物は研磨パッドとして有用であり、たとえば、レンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板や一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工に利用できる。従って、本発明は産業上の利用可能性が高いものである。

請求の範囲

1. ポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であつて、当該ポリウレタンが微細気泡を有するポリウレタン微発泡体であり、かつ動的粘弾性測定装置で測定した40℃での貯蔵弾性率が270MPa以上であることを特徴とするポリウレタン組成物。
2. ポリウレタン組成物の密度が0.67~0.90g/cm³であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリウレタン組成物。
3. 微細気泡を有するポリウレタン微発泡体が、整泡剤としてシリコン系界面活性剤を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のポリウレタン組成物。
4. ポリウレタン中に中実ビーズを分散含有してなるポリウレタン組成物であつて、前記中実ビーズが、水性媒体に対して膨湿または溶解する中実ビーズであることを特徴とするポリウレタン組成物。
5. 中実ビーズが、水性媒体に対して膨湿または溶解するアクリルビーズであることを特徴する請求の範囲第4項に記載のポリウレタン組成物。
6. 中実ビーズが、水性媒体に対して膨湿または溶解するセルロース微粒子であることを特徴する請求の範囲第4項に記載のポリウレタン組成物。
7. 中実ビーズが、ポリウレタンまたはポリウレタン原料と反応可能な官能基を有するものであることを特徴とする請求の範囲第4項乃至第6項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。
8. 中実ビーズが、官能基としてメチロール基を有するポリフェノールであることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のポリウレタン組成物。
9. ポリウレタンが、構成要素として塩素原子を含まないものであり、かつ前記中実ビーズが構成要素として塩素原子を含まないものであることを特徴とする請求の範囲第4項乃至第8項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。
10. ポリウレタンが、微細気泡を有するポリウレタン微発泡体であることを特徴とする請求の範囲第4項乃至第9項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。

11. 動的粘弾性測定装置で測定した40℃での貯蔵弾性率が、270MPa以上であることを特徴とする請求の範囲第4項乃至第10項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。

12. ポリウレタン組成物の密度が0.67～0.90g/cm³であることを特徴とする請求の範囲第4項乃至第11項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。

13. 微細気泡を有するポリウレタン微発泡体が、整泡剤としてシリコン系界面活性剤を含むことを特徴とする請求の範囲第10項乃至第12項のいずれかに記載のポリウレタン組成物。

14. 請求の範囲第1項乃至第13項のいずれかに記載のポリウレタン組成物を用いて形成された研磨パッド。

15. イソシアネート基含有化合物を含む第一成分と活性水素基含有化合物を含む第二成分を混合させて微細気泡ポリウレタン発泡体を製造する方法であって、

前記第一成分および前記第二成分の少なくとも一方に中実ビーズを分散し、かつ前記第一成分および前記第二成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系ノニオン界面活性剤を第一成分と第二成分の合計量に対して0.1～5重量%未満添加し、

さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、

前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させることを特徴とする請求の範囲第3項、または請求の範囲第13項に記載のポリウレタン組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G18/08, C08L75/04, C08J5/14, C09K3/14, B24B37/00,
H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G18/08, C08L75/04, C08J5/14, C09K3/14, B24B37/00,
H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-32752 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 February, 1993 (09.02.93), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1, 3
X	JP 2000-330372 A (Kaneka Corp.), 30 November, 2000 (30.11.00), Claims (Family: none)	1
X	JP 61-195183 A (International Business Machines Corp.), 29 August, 1986 (29.08.86), Claims (Family: none)	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 03 July, 2002 (03.07.02)	Date of mailing of the international search report 16 July, 2002 (16.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/03369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-343412 A (Fuji Spinning Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims & EP 1057841 A2	1-15
A	JP 8-500622 A (Rodel, Inc.), 23 January, 1996 (23.01.96), Claims & WO 94/04599 A1 & EP 656031 A1 & US 5578362 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/08, C08L75/04, C08J5/14, C09K3/14,
B24B37/00, H01L21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G18/08, C08L75/04, C08J5/14, C09K3/14,
B24B37/00, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-32752 A (三井東圧化学株式会社) 1993. 02. 09 特許請求の範囲、段落14 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 2000-330372 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 11. 30 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 07. 02

国際調査報告の発送日

16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史



4 J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-195183 A (インターナショナル・ビジネス・ マシーンズ・コーポレーション) 1986. 08. 29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3
A	JP 2000-343412 A (富士紡績株式会社) 200 0. 12. 12 特許請求の範囲 & EP 1057841 A2	1-15
A	JP 8-500622 A (ローデル インコーポレーテッド) 1996. 01. 23 特許請求の範囲 & WO 94/04599 A1 & EP 656031 A1 & US 5578362 A	1-15

